

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11186619 A

(43) Date of publication of application: 09 . 07 . 99

(51) Int. Cl.

H01L 35/34  
C23C 18/16

(21) Application number: 09351647

(22) Date of filing: 19 . 12 . 97

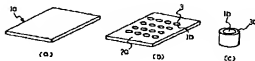
(71) Applicant: AISIN SEIKI CO LTD

(72) Inventor: KATO SEIKI  
YANO HIDEO(54) ELECTROLESS PLATING METHOD OF  
THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a plating film on thermoelectric semiconductor uniform.

SOLUTION: Pre-treatment to plating is performed which contains an alkali catalyser process as a catalyst imparting process for imparting catalyst to thermoelectric semiconductor 1a, and an accelerator process as a catalyst activation process activating the catalyst imparted to the thermoelectric semiconductor 1a. A plating film is formed by electroless-plating the plating pre-treated thermoelectric semiconductor 1a. Since the electroless plating film can be directly formed on the thermoelectric semiconductor 1a, nonuniformity of film thickness which is caused by distance from a power feeding point as in the case of electrolytic plating is not generated, but uniform film formation can be realized.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-186619

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

H 0 1 L 35/34

C 2 3 C 18/16

識別記号

F I

H 0 1 L 35/34

C 2 3 C 18/16

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-351647

(22) 出願日

平成9年(1997)12月19日

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 加藤 誠 喜

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72) 発明者 矢野 秀 夫

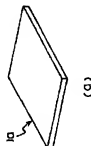
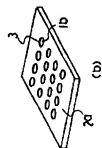
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱電半導体の無電解メッキ方法

(57) 【要約】

【課題】 熱電半導体へのメッキ皮膜を均一化すること。

【解決手段】 熱電半導体に触媒を付与する触媒付与工程としてのアルカリキャタライザ工程と、熱電半導体に付与された触媒を活性化する触媒活性工程としてのアクセラレータ工程とを含むメッキ前処理を行い、該メッキ前処理された熱電半導体を無電解メッキしてメッキ膜を形成する。熱電半導体に直接無電解メッキを皮膜することができるので、電解メッキのように給電点からの距離に基づき膜厚の不均一化が生じることはなく、均一な膜厚形成が実現できる。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱電半導体に触媒を付与する触媒付与工程と、前記熱電半導体に付与された触媒を活性化させる触媒活性化工程とを含むメッキ前処理を行い、該メッキ前処理された熱電半導体を無電解メッキすることを特徴とする熱電半導体の無電解メッキ方法。

【請求項2】 前記触媒付与工程は、Sn成分を含有しない溶液中で行われることを特徴とする請求項1に記載の熱電半導体の無電解メッキ方法。

【請求項3】 前記触媒は、パラジウムであることを特徴とする請求項2に記載の熱電半導体の無電解メッキ方法。

【請求項4】 前記パラジウムは、キレート剤とイオン結合してキレート錯体を構成し、該キレート錯体が前記触媒付与工程において熱電半導体に付与されることを特徴とする請求項3に記載の熱電半導体の無電解メッキ方法。

【請求項5】 前記キレート剤は、アミン系キレート剤であることを特徴とする請求項4に記載の熱電半導体の無電解メッキ方法。

【請求項6】 前記触媒活性化工程は、ジメチルアミノボラン又は次亜リン酸ソーダを含む溶液中で行われることを特徴とする請求項5に記載の無電解メッキ方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電半導体の無電解メッキ方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱電半導体装置は、多数のp型熱電半導体チップとn型熱電半導体チップとを電気的に連結し、通電することにより冷熱及び温熱を発生し、この冷熱及び/または温熱を各種目的のために利用するものである。

【0003】熱電半導体装置の主要構成をなす熱電半導体チップは、表面平滑化、接合強度向上、品質性能劣化抑止などの各種目的のために、その表面にメッキ膜を形成する場合がある。

【0004】例えば、熱電半導体チップを基板上に形成された銅などからなる電極にはんだ付けにより接続する際に、はんだのすず成分が熱電半導体内に拡散して品質性能を劣化させるのを防止するため、及び、はんだ濡れ性を確保するために、はんだ接合用のメッキ膜を形成する必要がある。

【0005】このようなメッキ膜を熱電半導体に形成するには、メッキ浴に浸漬するのみで形成できる無電解メッキを採用することが生産性の点で有利であるが、通常の自己触媒型の無電解メッキ浴を用いる場合、ビスマス—テル系金属間化合物またはアンチモン—テル系金属間化合物からなる熱電半導体に無電解メッキを行うことができないため、予め熱電半導体にメッキ膜を電解メ

ッキにより初期析出させ、その後、無電解メッキにてメッキ膜を析出させる必要があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した二段階のメッキを実施してメッキ膜を形成する従来方法では、最初の電解メッキ工程において熱電半導体に給電しなければならないが、熱電半導体の抵抗電圧降下により給電点から離れるに従って電解メッキ膜が薄くなり、そのため後段階の無電解メッキにおいて皮膜する無電解メッキ膜も薄くなってしまう、その結果、熱電半導体に皮膜されたメッキ膜の厚さがばらつく。メッキ皮膜が薄いと、後工程でははんだ付けの際にはんだのすず成分が拡散したり、はんだの濡れ性に悪影響を及ぼす。メッキ皮膜が厚いと熱電半導体の冷却性能が劣化する。また、各熱電半導体毎にメッキ皮膜の膜厚がばらつきと、熱電変換装置として組付る際の組付け不良をも引き起こす。以上の理由により熱電半導体の生産性に大きく影響を及ぼすという問題がある。

【0007】故に、本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、メッキ皮膜を均一化して熱電半導体の生産性を向上させることを技術的課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記した技術的課題を解決するためになされた請求項1の発明は、熱電半導体に触媒を付与する触媒付与工程と、前記熱電半導体に付与された触媒を活性化させる触媒活性化工程とを含むメッキ前処理を行い、該メッキ前処理された熱電半導体を無電解メッキすることを特徴とする熱電半導体の無電解メッキ方法としたことである。

【0009】上記発明によれば、メッキ前処理において、熱電半導体に触媒を付与し、この触媒を活性化させる。そして、触媒活性化された熱電半導体を無電解メッキ処理する。

【0010】触媒活性化された熱電半導体を無電解メッキするので、この触媒を核として熱電半導体に無電解メッキが皮膜される。これにより、熱電半導体に直接無電解メッキを施すことができるのである。

【0011】従って、本発明では、熱電半導体に直接無電解メッキを皮膜することができるので、電解メッキのように給電点からの距離に基づく膜厚の不均一化が生じることではなく、均一な膜厚形成が実現できる。さらに、従来の電解メッキでは、電極と熱電半導体との接合部で、高電流によるヤケ等の不具合も発生していたが、本発明では無電解メッキのみでメッキを行うので、このようなヤケ不良が発生することはない。故に、熱電半導体の生産性が大きく向上するものである。

【0012】熱電半導体としては、一般的に用いられる例えばビスマス—テル系、アンチモン—テル系、ビスマス—テル—アンチモン系、ビスマス—テル—セレン系等の熱電半導体材料を採用することができる。そ



3

の他、鉛-ゲルマニウム系、シリコン-ゲルマニウム系などの熱電半導体でも良いが、特に制限されるものではない。結晶形態としては結晶体、焼結体のいずれでも良い。また製品形状の制約はなく、従来よりメッキされていた形状はもちろん、チップや棒状でも構わない。

【0013】メッキ膜としては、Snバリア性を有し、はんだ濡れ性及び電気伝導性に優れた金属や合金であることが好ましい。

【0014】無電解メッキにて使用する無電解メッキ浴としては、還元剤成分がジメチルアミノボランを主体とするNiメッキ浴が好ましい。その他、Au、Pd、Co、Cuメッキ浴でも良いが、熱電半導体材料と拡散反応が起こるCuメッキ浴はあまり好ましくない。また、還元剤成分が次亜リン酸ソーダまたはホルムアルデヒドを主体とするNi等の無電解メッキではメッキ反応は進行しないため適用できない。

【0015】また、請求項2の発明は、請求項1において、前記触媒付与工程を、Sn成分を含有しない溶液中で行うことである。

【0016】熱電半導体に触媒を付与する触媒付与工程をSn成分を含有しない溶液中で行うことにより、従来では脱離していた触媒となる金属イオンを確実に還元し、熱電半導体に吸着させることができる。このため確実に熱電半導体に直接無電解メッキを施すことができ、熱電半導体の生産性をより向上させることができるものである。

【0017】無電解メッキ反応を開始させるためには、触媒導よりも高い活性化エネルギーを持つ触媒を被メッキ体へ付与させる必要がある。ところが従来は、熱電半導体に触媒を付与することが困難であった。これは、触媒金属を表面に吸着させるプロセスに用いられるSnが、熱電半導体と極めて反応性が高いため、触媒金属が析出する前に脱離してしまい、熱電半導体表面上に吸着しないためと思われる。これに対し、本発明では、触媒付与工程をSn成分が含有されていない溶液中で行うので、上記したように触媒金属イオンの脱離が起きず、触媒を熱電半導体に確実に付与することができるのである。

【0018】また、請求項3の発明は、請求項2の発明において、前記熱電半導体に付与する前記触媒を、パラジウムとするものである。

【0019】熱電半導体に付与する触媒としては、パラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)等の金属粒子が挙げられるが、本発明のように触媒として活性エネルギーの高いパラジウムを使用することにより、メッキ反応速度をより速くすることができるのである。

【0020】また、請求項4の発明は、請求項3の発明において、前記パラジウムをキレート剤とイオン結合してキレート錯体を形成し、該キレート錯体を前記触媒付

4

与工程において熱電半導体に付与することである。

【0021】これによれば、パラジウムは、触媒付与工程において、キレート剤とイオン結合してキレート錯体を形成しており、このキレート錯体が熱電半導体に付与される。キレート錯体内でパラジウムはイオン化しているため、熱電半導体にさらに吸着しやすくなり、熱電半導体に無電解メッキの核となるパラジウムがより確実に付着する。このためより確実に熱電半導体に直接無電解メッキを施すことができ、熱電半導体の生産性をより向上させることができるものである。

【0022】この場合、請求項5の発明のように、前記キレート剤は、アミン系キレート剤であることが好ましい。

【0023】キレート剤をアミン系キレート剤で構成することにより、後工程で行われる還元剤溶液中での錯体の分解が起きやすく、還元反応を起きやすくすることができるものである。

【0024】また、請求項6の発明は、前記触媒活性工程を、ジメチルアミノボラン又は次亜リン酸ソーダを含む溶液中で行うことである。

【0025】ジメチルアミノボラン又は次亜リン酸ソーダは、還元性の非常に高い物質であるので、これらが含まれた溶液中で触媒活性工程を行うことにより、熱電半導体に吸着したパラジウムイオンのほとんどがプロトンを放出してパラジウムとなり、効率良く触媒活性化することができるものである。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る実施の形態を図面に基いて説明する。

【0027】図1は、本例の無電解メッキの被メッキ体である熱電半導体の形状を示したものである。本例においては、図に示すような3種類の形状の熱電半導体をメッキした。

【0028】図1(a)に示すものは、平板形状の熱電半導体である。このような形状の熱電半導体1aの表面全域に無電解メッキを施す。その後、所定の形状にカットして、熱電変換装置に実装できる熱電半導体チップとするものである。

【0029】図1(b)に示すものは、メッキ前に予め円筒状のチップに熱電半導体をカットしておき、該熱電半導体チップ1bを平板状のエポキシ樹脂2aに形成された貫通孔3に挿入して固定する。このようにして円筒状の熱電半導体チップ1bの周側面をエポキシ樹脂2aによりマスキングした状態でもメッキを施すものである。これは、実際には、治具パレット上に熱電半導体チップ1bを配列させ、その回りにエポキシ樹脂を流し込んで固めることにより作製される。

【0030】図1(c)に示すものは、図1(b)に示すものと同形の熱電半導体チップ1bを円柱状に形成されたエポキシ樹脂2bの内周側に挿入し、固定する。こ



のようにして円筒状の熱電半導体チップの周囲面をエポキシ樹脂によりマスキングした状態でメッキを施すものである。これも、図1(b)と同様に、治具バレット上に熱電半導体チップ1bを乗せ、その回りにエポキシ樹脂を流し込んで固めることにより作製されるものである。

【0031】図2は、本例における熱電半導体の無電解メッキを行うまでの工程を示した工程フローである。図よりわかるように、本例における工程は、①脱脂・洗浄工程、②エッチング工程、③第1スマット除去工程、④第2スマット除去工程、⑤アルカリキャタライザ工程、⑥アクセレータ工程、⑦無電解メッキ工程に分別される。ここで、上記①～⑥までがメッキ前処理工程、上記⑦がメッキ工程となる。また、各工程間には水洗工程が介在されるものである。

【0032】脱脂・洗浄工程は、熱電半導体を製造する際に、その表面に付着した有機的な汚れを除去して表面洗浄を行う工程であり、本例においては、濃度50g/lのアルカリ界面活性剤に50℃で5分間、図1に示すような熱電半導体を浸漬してアルカリ脱脂・洗浄を行った。

【0033】エッチング工程は、メッキ皮膜と熱電半導体とをアンカー効果により強固に密着させるため、表面清浄された熱電半導体の表面に凹凸を付けるためのものである。表面に凹凸を付ける方法として、素地を化学的に溶解する方法や、プラストをかけて機械的に凹凸を付ける方法などがあるが、本例では前者を取り、具体的にはNaOH溶液中に熱電半導体を浸漬し、電解酸エッチング(電流密度: 5A/dm<sup>2</sup>、エッチング時間: 5分)を行うことにより表面に凹凸を形成した。

【0034】第1スマット除去工程は、上記エッチング工程で酸エッチング等の酸性処理を行った際に熱電半導体の表面に析出した不溶成分(スマット)を取り除く工程である。スマットを除去する方法としては、化学的な反応によりスマットを溶解させて除去する方法と、機械的にスマットを除去する方法があるが、本例における第1スマット除去工程は、機械的にスマットを除去する方法を採用し、具体的には、液体中で超音波を発生させ、該超音波により発生するキャビテーションにより熱電半導体表面のスマットを粉砕除去した。

【0035】第2スマット除去工程は、上記第1スマット除去工程においても取り除くことができなかった微細なスマットまたは強固に付着したスマットを除去する工程である。本例において第2スマット除去工程は、化学的にスマットを溶解させる方法を採用し、具体的には、酸(硫酸)溶液中に熱電半導体を浸漬させてスマットを溶解させた。

【0036】アルカリキャタライザ工程は、本発明の触媒付与工程に該当するものであり、上記第2スマット除去工程においてスマットが除去された熱電半導体に触媒

としてのパラジウムを含有したアミン系キレート錯体を付与する工程である。本例において、このアルカリキャタライザ工程は、パラジウム(含有量0.2g/l)、アミン系キレート剤を主成分としかつSn成分を含有しない温度40℃の溶液に上記前処理された熱電半導体を3分間浸漬することにより行われた。

【0037】上記溶液にはアミン系キレート剤が含まれているので、アルカリ性を呈し、pH=11~13である。

【0038】上記溶液中では、パラジウムは、アミン系キレート剤とイオン結合してキレート錯体を構成している。そして、熱電半導体が該溶液中に浸漬されると、パラジウムイオン(Pd<sup>2+</sup>)を含んだキレート錯体が熱電半導体表面に吸着されるものである。

【0039】この場合において、アルカリキャタライザ工程は、Sn成分を含有しない溶液中で行われる。熱電半導体と極めて反応性が高いSn成分を除去した溶液中で触媒付与を行うので、Snの影響によりパラジウムが触媒として析出する前に熱電半導体から脱離してしまうことはなく、確実に付与することができるものである。

【0040】アクセレータ工程は、本発明の触媒活性化工程に該当するものであり、熱電半導体表面に吸着したパラジウムを含有したアミン系キレート錯体を分解させてパラジウムイオンをキレート錯体から解離させ、さらにパラジウムイオンを還元してパラジウムのみを熱電半導体に吸着させることにより触媒活性化を図るものである。本例において、このアクセレータ工程は、ジメチルアミノボランを含有する温度20℃のアルカリ溶液に、アルカリキャタライザ工程が終了した熱電半導体を15分間浸漬することにより行われた。

【0041】上記アルカリ溶液には還元性の強いジメチルアミノボランが含有されているので、キレート錯体内のパラジウムイオンはプロトンを放出してパラジウムとなる。このため錯体から解離し、パラジウム原子が熱電半導体に吸着するものである。

【0042】その後、無電解メッキ工程において、熱電半導体にメッキを施す。この無電解メッキ工程は、本例においては、無電解Ni-Pメッキ浴として還元剤成分がジメチルアミノボランを主体とするNiメッキ浴を使用した。このため熱電半導体に被覆されるメッキは、Ni-Bメッキとなる。

【0043】上記工程を経てメッキ皮膜された熱電半導体において、メッキの密着強度を、従来の電解メッキ後に無電解Ni-Pメッキを行ったものとともに測定した。その結果を図3に示す。図より明らかのように、密着強度は従来のものが約60kg/mm<sup>2</sup>であるのに対し、本例のものは約80kg/mm<sup>2</sup>であり、密着強度は向上していることがわかる。これは、アルカリキャタライザ工程が、アミン系キレート剤によりアルカリ雰囲気下とされた状態で行われたので、パラジウムイオンを



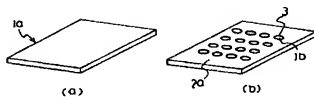
含むキレート錯体が熱電半導体の表面奥深くまで吸着され、その結果無電解メッキ工程でNi-Bメッキが熱電半導体の表面奥深くまで形成され、メッキ皮膜と熱電半導体とのアンカー効果がより強固になったためである。

【0044】また、熱電半導体の各部位におけるメッキ膜厚は、平均膜厚が $2.1\mu\text{m}$ 、膜厚分散が $\sigma=0.12\mu\text{m}$ であり、従来のもの（膜厚分散 $\sigma=0.22$ ）に比較してばらつきが少なく、膜厚が均一化されたことがわかる。これは、本例では電解メッキを行わず、無電解メッキのみで熱電半導体にメッキ膜を形成したためである。

【0045】以上説明したように、本例によれば、熱電半導体に触媒を付与する触媒付与工程としてのアルカリキヤタライザ工程と、熱電半導体に付与された触媒を活性化させる触媒活性化工程としてのアクセラレータ工程とを含むメッキ前処理を行い、該メッキ前処理された熱電半導体は無電解メッキしてメッキ膜を形成したので、熱電半導体に直接無電解メッキを皮膜することができ、電解メッキのように給電点からの距離に基づく膜厚の不均一化が生じることはなく、均一な膜厚形成が実現できる。さらに、従来の電解メッキでは、電極と熱電半導体との接触部で、高電流によるヤケ等の不具合も発生していたが、本発明では無電解メッキのみでメッキを行うので、このようなヤケ不良が発生することはない。故に、熱電半導体の生産性が大きく向上するものである。

【0046】また、アルカリキヤタライザ工程はSn成分を含有しない溶液中で行われるので、パラジウムの脱離がなく、確実に還元反応が行われ、熱電半導体に触媒が確実に付着する。このため確実に熱電半導体に直接無電解メッキを施すことができ、熱電半導体の生産性をより向上させることができるものである。さらに、アルカリキヤタライザ工程をアルカリ雰囲気下で行うことにより、触媒が熱電半導体の表面奥深くまで十分に浸透する。このため無電解メッキ工程においてメッキが熱電半導体の表面奥深くまで形成され、メッキ皮膜と熱電半導体とのアンカー効果が強まり、両者の密着性をより強固なものとするることができるものである。\*

【図1】



【図3】

\* 【0047】また、熱電半導体に付与する触媒として、パラジウムを使用することにより、メッキ反応速度を向上させることができるものである。

【0048】また、触媒としてのパラジウムは、キレート剤とイオン結合してキレート錯体を形成し、該キレート錯体を前記触媒付与工程において熱電半導体に付与している。キレート錯体内でパラジウムはイオン化しているので、熱電半導体にさらに吸着しやすくなり、熱電半導体は無電解メッキの核となるパラジウムがより確実に付着する。このためより確実に熱電半導体に直接無電解メッキを施すことができ、熱電半導体の生産性をより向上させることができるものである。

【0049】また、キレート剤を、アミン系キレート剤としたので、錯体分解反応が起こりやすく、このためパラジウムの還元が起こりやすくなるものである。

【0050】また、アクセラレータ工程を、還元性の非常に高いジメチルアミノボランを含むアルカリ溶液中で行ったので、熱電半導体に吸着したパラジウムイオンのほとんどがプロトンを放出してパラジウムとなり、効率良く触媒活性化することができるものである。

【0051】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、熱電半導体にメッキ皮膜を均一に形成することができ、熱電半導体の生産性を向上させることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態例において使用する熱電半導体の形状を示す図である。

【図2】本発明の実施形態例における、メッキ前処理工程及び無電解メッキ工程の工程フローチャートである。

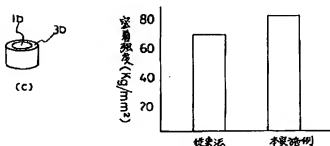
【図3】本発明の実施形態例における、熱電半導体とメッキ膜との密着強度を示すグラフである。

【符号の説明】

1 a・・・熱電半導体、1 b・・・熱電半導体チップ（熱電半導体）

2 a、2 b・・・エポキシ樹脂

3・・・貫通孔





【図2】

